



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 572072

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 12.11.75 (21) 2189891/23-04

(51) М. Кл.²

с присоединением заявки № —

С 10 G 29/04

(23) Приоритет —

Опубликовано 25.04.80. Бюллетень № 15

(53) УДК 665.658.62
(098.8)

Дата опубликования описания 25.04.80

(72) Авторы
изобретения

Н.С.Наметкин, В.М.Соболев, В.Д.Тюрин, А.И.Нехаев,
Л.А.Нехаева, Л.И.Ларионов, Н.Б.Жадановский, М.С.Матвеев,
А.Ш.Дехтерман, А.Г.Лебедева, Д.А.Мхитарова, М.А.Кукина,
М.Мавлонов и В.И.Иванов

(71) Заявители

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева,
Московский ордена Трудового Красного Знамени институт
нефтехимической и газовой промышленности им. И.М.Губкина,
Горьковский государственный институт по проектированию
предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической
промышленности и Новогорьковский нефтеперерабатывающий
завод им. XXIV съезда КПСС

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
ОТ МЕРКАПТАНОВ

Изобретение относится к способам очистки жидких и газовых смесей, преимущественно нефтепродуктов, а также меркаптансодержащих газов и растворов в различных органических растворителях и может быть использовано для превращения содержащихся в них агрессивных меркаптанов в неактивные сульфиды.

Известен способ очистки нефтяных дистиллятов от меркаптанов путем контактирования их с водным раствором щелочи в присутствии фталоцианинового катализатора и кислорода [1].

Однако использование фталоцианиновых катализаторов требует значительных количеств щелочи. Кроме того, они неэффективны при очистке нефтепродуктов, содержащих третичные, многофункциональные и высокомолекулярные меркаптаны. Эффективному действию их мешают присутствующие в нефтепродуктах примеси фенолов, алифатических и наftenовых кислот. Недостатком таких катализаторов является также необходимость удаления их из целевого продукта. Продукты разложения катализаторов могут накапливаться в отдельных аппаратах и нарушать работу технологического оборудования.

Известен также способ очистки углеводородного сырья от меркаптанов кислородсодержащими газами или агентами, выделяющими кислород, в присутствии катализаторов, в качестве которых применяют металлоорганические соединения типа $R_d(Me)_x(CO)_y$, где Me — металлы VI A, VII A и VIII групп Периодической системы элементов; R — ароматические или циклопентаденильные лиганды; $d = 1-4$; $x = 1-5$; $y = 0-9$. Очистку проводят при 50-140°C в течение непродолжительного времени, иногда применяют повышенное давление. В результате меркаптаны окисляются в инертные дисульфиды, которые представляют собой жидкости, кипящие при более высоких температурах [2]. Этот способ наиболее близок к предлагаемому.

Недостатками этого способа являются необходимость значительного расхода перекисей (либо кислородсодержащих газов), что требует дальнейшей очистки их перед выбросом в атмосферу в связи с пожаро- и взрывоопасностью, а также применение относительно дорогих катализаторов, которые, как правило, разрушаются в процессе очистки под действием кисло-

рода и температуры. Для отделения катализатора от очищаемого продукта последний дополнительно подвергают воздействию высокой температуры или облучению ртутной лампой, после чего продукты разложения катализатора отделяют каким-либо известным способом (седimentацией, декантацией, фильтрацией, центрифугированием, перегонкой и пр.).

Целью изобретения является повышение эффективности процесса удаления меркаптанов.

Поставленная цель достигается тем, что в способе очистки жидких и газовых смесей от меркаптанов путем контактирования их с катализатором на основе карбониллов металлов VII A, VII A и VIII групп Периодической системы элементов при повышенной температуре в качестве катализатора используют карбонилы металлов, химически связанные с полимерной матрицей через входящие в состав матрицы групп $>C=C<$; $>C=N-$; $-S-$; $\rightarrow P$; $\rightarrow N$; C_5H_5 . Процесс очистки желательно вести при $40-90^\circ C$.

В качестве катализаторов, способствующих переводу меркаптанов в дисульфиды, можно использовать а) железокarbонильные комплексы полиазинов, которые получают действием гидразина на м,п-ароматические и алифатические γ -, δ - и т.д. диальдегиды и diketоны; полиазосоединений (полиазокрасителей), образующихся в результате многократного азосочетания ароматических аминов с полученными на их основе диазосоединениями; полиазометинами, которые получают конденсацией м,п-ароматических диаминов с м,п-ароматическими диальдегидами и diketонами или конденсацией м,п-аминоарилкарбонильных соединений; полиэтилениминов различного молекулярного веса; анионообменных смол (AB-16, AB-17, AN-18, AN-1, AN-2, AN-31, ЭДЭ-10П); полинитрилацетилена; полимерных соединений, содержащих гетероциклические фрагменты $C_aN_bS_cO_d$, где $a = 2-5$, $b = 1-4$, $c = 0-2$, $d = 0-1$; полиэтиленилпиридинов; полиамидов; полимочевин; полиуретанов; полисилизанов; политиокарбаматов; полиметилсульфидов; полибутадиена; сополимеров бутадиена со стиролом, с 2-метил-5-винилпиридином; серосодержащих алюмосиликатов, которые получают, при действии солей натрия и серы на различные природные и синтетические алюмосиликаты (каолин, цеолиты, алюмосиликатная крошка); полифторопрена; полифосфинов, образующихся из п-бромполистирола, п-хлорметилполистирола и литийдифосфина; полимера, полученного дегидрогалоид-полимеризацией трибромпропана; полимеров Дильса-Альдера, которые получают действием дис диенофилов на различные диены; б) марганец-карбониль-

ные полимеры, содержащие структурные единицы циклопентадиенилтрикарбонилмарганца.

Использование этих катализаторов не требует участия кислорода или перекисей. Кроме того, в большинстве случаев содержащийся в очищаемой смеси растворенный кислород (воздух) не разрушает предлагаемые катализаторы и не влияет на превращение меркаптанов в дисульфиды.

Предлагаемый способ позволяет очищать от меркаптанов не только жидкие углеводородные смеси, но и меркаптан-содержащие газы и растворы в различных органических растворителях. Катализаторы продолжительное время сохраняют эффективность и не разрушаются в процессе очистки, поэтому исключается стадия отделения очищенного продукта от них.

Общая методика проверки каталитической активности полимерных металлкарбонильных катализаторов.

50 г металлкарбонильного соединения помещают в термостатированную колонку (внутренний диаметр 25 мм), через которую при $40-90^\circ C$ с объемной скоростью 1 ч^{-1} пропускают:

а) керосиновую фракцию, не прошедшую щелочную обработку (пределы выкипания $145-220^\circ C$, содержание меркаптановой серы 0,01 вес.%), до тех пор пока содержание меркаптановой серы на выходе не повысится с 0,001 до 0,005 вес.% (требование ГОСТ 10227-62); б) 0,01%-ный раствор додецилмеркаптана в каком-либо растворителе (в ацетоне, диоксане, метаноле, бензоле), пока количество меркаптана на выходе не достигнет 0,005 вес.%); в) азот, содержащий 0,01 вес.% этилмеркаптана, пока содержание меркаптана не достигнет 0,005 вес.%.

Пример получения одного из используемых катализаторов — полимерного металлкарбонильного катализатора из полиазина терефталевого диальдегида и $Fe_3(CO)_{12}$.

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 25,2 г $Fe_3(CO)_{12}$, 20 г полиазина терефталевого диальдегида и 250 мл бензола. Смесь перемешивают 8 ч при $80^\circ C$, затем фильтруют через стеклянный фильтр, остаток промывают на фильтре 100 мл бензола и сушат. Температура разложения катализатора $>110^\circ C$.

Сравнительные данные по различным полимерным металлкарбонильным катализаторам представлены в таблице.

Предлагаемый способ отличается от известных тем, что не требует применения кислорода или перекисей, а также водных или спиртовых растворов щелочей. На скорость превращения меркаптанов в дисульфиды не влияет углеводородный остаток тиола (этил-

меркаптан, додецилмеркаптан и тиоферол переходят в соответствующие дисульфиды с одинаковой скоростью). Процесс демеркаптаннизации проводят

в динамических условиях с приемлемой скоростью, очищенные продукты не нужно дополнительно очищать от катализаторов.

Исходный компонент для получения катализатора	Условия получения			Объем пропущенной меркаптансодержащей смеси
	температура, °C	растворитель	время, ч	
Полиазины (из терефталевого диальдегида и сульфата гидразина)*	80	Бензол	8	130
Политетраметилен-4-амино-1,2,4-триазол (из адипиновой кислоты и гидразингидрата)*	80	То же	15	80
Полигексаметиленадипамид	80	—	15	50
Поли-цис-1,4-бутадиен *	80	—	3	40
Сополимер бутадиена и стирола (СКС-50)*	80	—	8	70
Сополимер бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина*	80	—	8	50
Полиазометин (из терефталевого диальдегида и п-фенилендиамина), $Fe_2(CO)_9$	80	—	15	60
Поливинилпирролидон *	80	—	10	80
Полимочевина (из гексаметилендиамина и мочевины)*	80	—	10	60
Полидиметилентетрасульфид (из дихлорэтана и полисульфида натрия)*	80	—	10	100
Полиуретан (из 1,6-гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликоля)*	80	—	10	80
Полифторопрен *	80	—	10	50
Полиэтиленмин *	80	Вода	8	60
Анионит АВ-16 (ОН), $Fe(CO)_5$	46	То же	3	120
Алюмосиликатная крошка, сульфид натрия, сера, серная кислота, $Fe(CO)_5$	0	Метанол-вода	5	75
Полимер триаллилцианурата*	80	Бензол	5	70
Полисилазан (из метилдифенилдисилана и едкого кали), $Fe_2(CO)_9$	80	То же	14	40
Полисилазан (из диметилдихлорсилана и этилендиамина в присутствии $CuCl_2$), $Fe_2(CO)_9$	80	—	14	80
Полимер из натриевой соли бис (дитиокарбаминовой кислоты) и ацетата железа (III)*	80	—	10	50

Продолжение табл.

Исходный компонент для получения катализатора	Условия получения			Объем пропущенной меркаптансодержащей смеси
	температура, °C	растворитель	время, ч	
Полимер Дильса-Альдера (из бензальазина и бис-малеинида п-фенилендиамина), $Fe_2(CO)_9$	80	—	14	60
Полифосфин (из п-бромполистирола и литийдифенилфосфина) *	80	—	10	130
Полифосфин (из п-хлорметилполистирола и литийдифенилфосфина) *	80	—	10	110
Сополимер циннамоилциклопентаденилтрикарбонилмарганца со стиролом	70	—	24	40
Полинитрилацетилен (дегидрогалоид-полимеризацией продукта присоединения брома к акрилонитрилу), $Fe_2(CO)_9$	80	—	10	60
Полимер, полученный дегидрогалоид-полимеризацией трибромпропана, $Fe_2(CO)_9$	80	—	10	45

* Во всех этих случаях вторым исходным компонентом является соединение $Fe_3(CO)_{12}$.

Формула изобретения

1. Способ очистки жидких и газовых смесей от меркаптанов путем контактирования их с катализатором на основе карбонил металлов VI, VII, A и VIII групп Периодической системы элементов при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности процесса, в качестве катализатора используют карбонилы металлов, химичес-

ки связанные с полимерной матрицей через входящие в состав матрицы группы $>C=C<$; $>C=N-$; $-S-$; $-P-$; $-N$; C_5H_5 .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при 40-90°C.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент СРР № 54078, кл. 23 в 4/02, 1972.
2. Патент США № 3053756, кл. 208-189, 1962.

Редактор Е.Месропова,

Составитель Н.Богданова

Техред Н.Бабурка

Корректор В.Синицкая

Заказ 1358/59

Тираж 545

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4